

明 細 書

積層構造体および積層成形品

技術分野

本発明は、ポリアミド系樹脂（ポリアミド 1 1、1 2 等）からなる層と、特定の構造単位を有する半芳香族ポリアミドからなる層とを積層してなる構造体、特にアルコールガソリン透過防止性、層間接着性、低温耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性に優れた積層構造体および積層成形品に関する。

背景技術

自動車関連の燃料チューブ、ホース、タンク等においては、道路の凍結防止剤による発錆の問題や、近年、省エネルギーの観点から、自動車の構成部品の軽量化が進められ、金属から樹脂への主要素材の代替が進みつつある。例えば、飽和ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂等が挙げられるが、これらを使用した単層成形品の場合、耐熱性、耐薬品性などが不十分なことから、適用可能な範囲が限定されていた。

さらに、近年、環境汚染防止の観点から、燃料チューブ、ホース、タンク隔壁を通じての揮発性炭化水素等の拡散による大気中への漏洩防止を含めた厳しい排ガス規制が実施されている。将来においては、益々厳しい法規制が課せられ、燃料チューブ、ホース、タンク隔壁から透過して蒸散する燃料を極限まで抑制することが望まれる。また、ガソリンの消費節約、高性能化の観点から、メタノール、エタノールなどの沸点の低いアルコール類、あるいはメチル t

ーブチルエーテル (MTBE) などのエーテル類をブレンドした含酸素ガソリンが用いられるようになってきた。そのため、従来から使用されている、ポリアミド系樹脂、特に、強度、靱性、耐薬品性、柔軟性に優れるポリアミド 11 又はポリアミド 12 を単独で使用了成形品は、上記記載の燃料に対する透過防止性は十分でなく、特にアルコールガソリン透過防止性に対する改良が求められている。

この為、アルコールガソリン透過防止性を向上させるために、肉厚を増加させる必要があるが、これにより、成形品の柔軟性が低下したり、重くなるという欠点、さらに材料や生産性の面でコスト高になるという問題があった。

この問題を解決する方法として、アルコールガソリン透過防止性の良好な樹脂、例えばエチレン／酢酸ビニル共重合体酸化物 (EVOH)、ポリメタキシリレンアジパミド (ポリアミド MXD6)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリブチレンナフタレート (PBN)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE)、エチレン／クロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE)、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (TFE/HFP, FEP)、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／フッ化ビニリデン共重合体 (TFE/HFP/VDF, THV) を配置した積層構造体が提案されてきた (例えば、特表平 7-507739 号公報等参照。)。

しかしながら、エチレン／酢酸ビニル共重合体酸化物 (EVOH)、ポリメタキシリレンアジパミド (ポリアミド MXD6) などは、ポリアミド 6 と良好な接着強度を有することが知られているが、従来から単層成形品として使用されている、ポリアミド 11 又はポリ

アミド 1 2 に対しては、層間接着性が不十分であり、層間には接着層を設ける、あるいは層間に特別な表面処理を施す必要がある。

一方、ポリエステル系樹脂やフッ素系樹脂に関しては、ポリアミド系樹脂に対する接着性が低く、層間に介在させる接着性樹脂として、ポリエステル系樹脂やフッ素系樹脂とポリアミド系樹脂の混合物を使用する提案がある。しかしながら、その層間接着性は接着性樹脂として使用される混合物のモルホロジーに影響され、押出条件や使用環境条件等により層間接着性のバラツキや低下が大きいという課題があった。

また、接着性樹脂として、無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂等が知られているが、使用するポリアミド系樹脂より耐熱老化性が劣るという欠点を有し、過酷な環境で使用できず、また、層数の増加によるコスト・管理面での煩雑を招くことがあった。

本発明の目的は、前記問題点を解決し、卓越したアルコールガソリン透過防止性、及び層間接着性、低温耐衝撃性、耐熱性に優れた積層構造体を提供することにある。

発明の開示

本発明者等は、上記問題点を解決するために、鋭意検討した結果、特定の構造を有する半芳香族ポリアミドからなる層と、ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 からなる層とを積層してなる構造体が層間接着性とアルコールガソリン透過防止性を両立し、低温耐衝撃性、耐熱性などの諸特性を満足することを見出した。

即ち、本発明は、(A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 からなる (a) 層、及び (B) 全ジカルボン酸単位に対して、ナフタレンジカルボン酸単位を 50 モル% 以上含むジカルボン酸単位と、全ジアミン単位に対して、1, 9-ノナンジアミン及び／又は

2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位を60モル%以上含むジアミン単位とからなるポリアミド（ポリアミド9N）からなる（b）層を有する、少なくとも2層以上から構成されることを特徴とする積層構造体に関するものである。

また、本発明は、（A）ポリアミド11及び／又はポリアミド12からなる（a）層、（B）全ジカルボン酸単位に対して、ナフタレンジカルボン酸単位を50モル%以上含むジカルボン酸単位と、全ジアミン単位に対して、1, 9-ノナンジアミン及び／又は2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位を60モル%以上含むジアミン単位とからなるポリアミド（ポリアミド9N）からなる（b）層、及び（A）ポリアミド11及び／又はポリアミド12、又は（C）ポリアミド6からなる（C）層を有する、少なくとも3層以上から構成されることを特徴とする積層構造体に関するものである。

図面の簡単な説明

図1は実施例1の積層チューブの横断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明において使用される（A）ポリアミド11としては、酸アミド結合（ $-\text{CONH}-$ ）を有する次式： $(-\text{CO}- (\text{CH}_2)_{10} - \text{NH}-)_n$ で示されるポリアミドが代表的なものであり、11-アミノウンデカン酸又はウンデカンラクタムを重合させて得ることができる。また、ポリアミド12としては、酸アミド結合（ $-\text{CONH}-$ ）を有する次式： $(-\text{CO}- (\text{CH}_2)_{11} - \text{NH}-)_n$ で示されるポリアミドが代表的なものであり、12-アミドデカン酸又はドデカンラクタムを重合させて得ることができる。

ナイロン塩を構成するジアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1，4-ブタンジアミン、1，5-ペンタンジアミン、1，6-ヘキサレンジアミン、1，7-ヘプタンジアミン、1，8-オクタンジアミン、1，9-ノナンジアミン、1，10-デカンジアミン、1，11-ウンデカンジアミン、1，12-ドデカンジアミン、1，13-トリデカンジアミン、1，14-テトラデカンジアミン、1，15-ペンタデカンジアミン、1，16-ヘキサデカンジアミン、1，17-ヘプタデカンジアミン、1，18-オクタデカンジアミン、1，19-ノナデカンジアミン、1，2

0-エイコサンジアミン、2/3-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2-メチル-1, 8-オクタンジアミン、2, 2, 4/2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキササンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミンなどの脂肪族ジアミン、1, 3/1, 4-シクロヘキササンジアミン、1, 3/1, 4-シクロヘキサンジメチルアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン、5-アミノ-2, 2, 4-トリメチル-1-シクロペンタンメチルアミン、5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサメチルアミン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、ビス(アミノエチル)ピペラジン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミンなどの脂環式ジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミンなどの芳香族ジアミンを挙げることができる。

ナイロン塩を構成するジカルボン酸としては、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、トリデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ペンタデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、エイコサンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、1, 3/1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1, 4/2, 6/2, 7-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸等を挙げることができる。

また、本発明において使用される(A)ポリアミド11及び/又はポリアミド12、(C)ポリアミド6は、単独重合体であっても

よいし、前記記載の共重合体との混合物、あるいは他のポリアミド系樹脂又はその他の熱可塑性樹脂との混合物であってもよい。混合物中のポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2、及びポリアミド 6 の含有率は、60 重量%以上が好ましい。

他のポリアミド樹脂系としては、ポリエチレンアジパミド（ポリアミド 2 6）、ポリテトラメチレンアジパミド（ポリアミド 4 6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ポリアミド 6 6）、ポリヘキサメチレンアゼラアミド（ポリアミド 6 9）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ポリアミド 6 10）、ポリヘキサメチレンウンデカミド（ポリアミド 6 11）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ポリアミド 6 12）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ポリアミド 6 T）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ポリアミド 6 I）、ポリノナメチレンドデカミド（ポリアミド 9 12）、ポリデカメチレンドデカミド（ポリアミド 10 12）、ポリドデカメチレンドデカミド（ポリアミド 12 12）、ポリメタキシリレンアジパミド（ポリアミド MXD 6）、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタラミド（ポリアミド TMHT）、ポリビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ポリアミド PACM 12）、ポリビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ポリアミドジメチル PACM 12）、ポリノナメチレンテレフタラミド（ポリアミド 9 T）、ポリデカメチレンテレフタラミド（ポリアミド 10 T）、ポリウンデカメチレンテレフタラミド（ポリアミド 11 T）、ポリドデカメチレンテレフタラミド（ポリアミド 12 T）、ポリノナメチレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミド 9 T（H））、ポリデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミド 10 T（H））、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミド 11 T（H））、ポリドデカメチレンヘキサヒド

ロテレフタラミド（ポリアミド12T（H））やこれらポリアミド原料モノマーを数種用いた共重合体等を挙げることができる。

また、その他の熱可塑性樹脂としては、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン／プロピレン共重合体（EPR）、エチレン／ブテン共重合体（EBR）、エチレン／酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン／酢酸ビニル共重合体鹼化物（EVOH）、エチレン／アクリル酸共重合体（EAA）、エチレン／メタクリル酸共重合体（EMAA）、エチレン／アクリル酸メチル共重合体（EMA）、エチレン／メタクリル酸メチル共重合体（EMMA）、エチレン／アクリル酸エチル（EEA）等のポリオレフィン系樹脂及び、カルボキシ基及びその塩、酸無水物基、エポキシ基等の官能基が含有された上記ポリオレフィン系樹脂、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンイソフタレート（PEI）、PET／PEI共重合体、ポリアリレート（PAR）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、液晶ポリエステル等のポリエステル系樹脂、ポリアセタール（POM）、ポリフェニレンオキシド（PPO）等のポリエーテル系樹脂、ポリサルホン（PSF）、ポリエーテルスルホン（PES）等のポリサルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリチオエーテルサルホン（PTES）等のポリチオエーテル系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリアリルエーテルケトン（PEAK）等のポリケトン系樹脂、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル／スチレン共重合体（AS）、メタクリロニトリル／スチレン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体（ABS）

、メタクリロニトリル／スチレン／ブタジエン共重合体（MBS）等のポリニトリル系樹脂、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリメタクリル酸エチル（PEMA）等のポリメタクリレート系樹脂、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリ塩化ビニリデン（PVDCl）、ポリ塩化ビニル（PVC）、塩化ビニル／塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン／メチルアクリレート共重合体等のポリビニル系樹脂、酢酸セルロース、酪酸セルロース等のセルロース系樹脂、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニル（PVF）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体（ETFE）、エチレン／クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（TFE／HFP、FEP）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／フッ化ビニリデン共重合体（TFE／HFP／VDF、THV）、テトラフルオロエチレン／フルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（PFA）等のフッ素系樹脂、熱可塑性ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリエーテルイミド等のポリイミド系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂などを挙げることもできる。

また、本発明において使用される（A）ポリアミド11及び／又はポリアミド12、（C）ポリアミド6には、可塑剤を添加することが好ましい。可塑剤としては、ベンゼンスルホン酸アルキルアミド類、トルエンスルホン酸アルキルアミド類、ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類等が挙げられる。

ベンゼンスルホン酸アルキルアミド類としては、ベンゼンスルホン酸プロピルアミド、ベンゼンスルホン酸ブチルアミド及びベンゼンスルホン酸2-エチルヘキシルアミドなどが挙げられる。

また、トルエンスルホン酸アルキルアミド類としては、N-エチルーo-又はN-エチルーp-トルエンスルホン酸ブチルアミド、N-エチルーo-又はN-エチルーp-トルエンスルホン酸2-エチルヘキシルアミドなどが挙げられる。

ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類としては、o-又はp-ヒドロキシ安息香酸エチルヘキシル、o-又はp-ヒドロキシ安息香酸ヘキシルデシル、o-又はp-ヒドロキシ安息香酸エチルデシル、o-又はp-ヒドロキシ安息香酸オクチルオクチル、o-又はp-ヒドロキシ安息香酸デシルドデシル、o-又はp-ヒドロキシ安息香酸メチル、o-又はp-ヒドロキシ安息香酸ブチル、o-又はp-ヒドロキシ安息香酸ヘキシル、o-又はp-ヒドロキシ安息香酸n-オクチル、o-又はp-ヒドロキシ安息香酸デシル及びo-又はp-ヒドロキシ安息香酸ドデシルなどが挙げられる。

この中でも、ベンゼンスルホン酸ブチルアミド及びベンゼンスルホン酸2-エチルヘキシルアミドなどのベンゼンスルホン酸アルキルアミド類、N-エチルーp-トルエンスルホン酸ブチルアミド及びN-エチルーp-トルエンスルホン酸2-エチルヘキシルアミドなどのトルエンスルホン酸アルキルアミド類、及びp-ヒドロキシ安息香酸エチルヘキシル、p-ヒドロキシ安息香酸ヘキシルデシル及びp-ヒドロキシ安息香酸エチルデシルなどのヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類などが好ましく使用される。特に好ましくは、ベンゼンスルホン酸ブチルアミド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルヘキシル及びp-ヒドロキシ安息香酸ヘキシルデシルなどが使用される。

可塑剤の配合量は、ポリアミド樹脂成分100重量部に対して、1～30重量部、好ましくは1～20重量部である。可塑剤の配合量が30重量部を超える場合には、積層構造体（例えば、自動車燃

料配管用チューブ又はホース)の低温耐衝撃性が低下するので好ましくない。

また、本発明において使用される(A)ポリアミド11及び／又はポリアミド12、(C)ポリアミド6には、衝撃改良材を添加することが好ましい。衝撃改良材としては、ゴム状重合体が挙げられ、ASTM D882に準拠して測定した引張弾性率が500MPa以下であるものが好ましい。引張弾性率がこの値より高い場合、衝撃改良材としては不十分となる。

衝撃改良材としては、(エチレン及び／又はプロピレン)・ α -オレフィン系共重合体、(エチレン及び／又はプロピレン)・(α 、 β -不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル)系共重合体、アイオノマー重合体、芳香族ビニル化合物・共役ジエン化合物系ブロック共重合体を挙げることができ、これらを単独又は混合して使用する事ができる。

上記の(エチレン及び／又はプロピレン)・ α -オレフィン系共重合体とは、エチレン及び／又はプロピレンと炭素数3以上の α -オレフィンを共重合した重合体であり、炭素数3以上の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ド

デセン、1,2-エチル-1-テトラデセン及びこれらの組み合わせが挙げられる。

また、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン (DM D T)、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエンなどの非共役ジエンのポリエンを共重合してもよい。

上記の(エチレン及び／又はプロピレン)・(α , β -不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル)系共重合体とは、エチレン及び／又はプロピレンと α , β -不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル単量体を共重合した重合体であり、 α , β -不飽和カルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸が挙げられ、 α , β -不飽和カルボン酸エステル単量体としては、これら不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、ノニルエステル、デシルエステル等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

上記のアイオノマー重合体とは、オレフィンと α , β -不飽和カ

ルボン酸共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部が金属イオンの中和によりイオン化されたものである。オレフィンとしてはエチレンが好ましく用いられ、 α , β -不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸が好ましく用いられるが、ここに例示したものに限定されるものではなく、不飽和カルボン酸エステル単量体が共重合されていても構わない。また、金属イオンはLi、Na、K、Mg、Ca、Sr、Baなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属の他、Al、Sn、Sb、Ti、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd等を挙げることができる。

また、芳香族ビニル化合物・共役ジエン化合物系ブロック共重合体とは、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックからなるブロック共重合体であり、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックを少なくとも1個と、共役ジエン系重合体ブロックを少なくとも1個有するブロック共重合体が用いられる。また、上記のブロック共重合体では、共役ジエン系重合体ブロックにおける不飽和結合が水素添加されていてもよい。

芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位から主としてなる重合体ブロックである。その場合の芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,6-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレンなどを挙げることができる。また、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは前記した単量体の1種又は2種以上からなる構造単位を有していることができる。また、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは、場合により少量

の他の不飽和単量体からなる構造単位を有していてもよい。

共役ジエン系重合体ブロックは、1, 3-ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、4-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどの共役ジエン系化合物の1種又は2種以上から形成された重合体ブロックであり、水素添加した芳香族ビニル化合物／共役ジエンブロック共重合体では、その共役ジエン系重合体ブロックにおける不飽和結合部分の一部又は全部が水素添加により飽和結合になっている。ここで共役ジエンを主体とする重合体ブロック中の分布は、ランダム、テーパー、一部ブロック状又はこれら任意の組み合わせであってもよい。

芳香族ビニル化合物／共役ジエンブロック共重合体及びその水素添加物の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状、又はそれら任意の組み合わせのいずれであってもよい。そのうちでも、本発明では芳香族ビニル化合物／共役ジエンブロック共重合体及び／又はその水素添加物として、1個の芳香族ビニル化合物重合体ブロックと1個の共役ジエン重合体ブロックが直鎖状に結合したジブロック共重合体、芳香族ビニル化合物重合体ブロック－共役ジエン重合体ブロック－芳香族ビニル化合物重合体ブロックの順に3つの重合体ブロックが直鎖状に結合しているトリブロック共重合体、及びそれらの水素添加物の1種又は2種以上が好ましく用いられ、未水添又は水添スチレン／ブタジエン共重合体、未水添又は水添スチレン／イソプレン共重合体、未水添又は水添スチレン／イソプレン／スチレン共重合体、未水添又は水添スチレン／ブタジエン／スチレン共重合体、未水添又は水添スチレン／（イソプレン／ブタジエン）／スチレン共重合体などが挙げられる。

また、衝撃改良材として用いられる（エチレン及び／又はプロピ

レン)・ α -オレフィン系共重合体、(エチレン及び/又はプロピレン)・(α , β -不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)系共重合体、アイオノマー重合体、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体は、カルボン酸及び/又はその誘導体で変性された重合体が好ましく使用される。このような成分により変性することにより、ポリアミド樹脂に対して親和性を有する官能基をその分子中に含むこととなる。

ポリアミド樹脂に対して親和性を有する官能基としては、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、カルボン酸エステル基、カルボン酸金属塩基、カルボン酸イミド基、カルボン酸アミド基、エポキシ基などが挙げられる。これらの官能基を含む化合物の例として、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エンドビシクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸及びこれらカルボン酸の金属塩、マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノメチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸アミノエチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビシクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸無水物、マレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジルなどが挙げられる。

衝撃改良材の配合量は、ポリアミド樹脂成分 100 重量部に対して 1 ～ 35 重量部、好ましくは 5 ～ 25 重量部である。衝撃改良材の配合量が 35 重量部を超える場合には、積層構造体（例えば、自動車燃料配管用チューブ又はホース）の本来の機械的特性が損なわれるので好ましくない。

さらに、本発明において使用される（A）ポリアミド 11 及び／又はポリアミド 12、（C）ポリアミド 6 には、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、滑剤、無機充填材、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤等を添加してもよい。

（A）ポリアミド 11 及び／又はポリアミド 12、（C）ポリアミド 6 の製造は、熔融重合、溶液重合や固相重合など公知のポリアミドの重合方法で行うことができる。製造装置としては、バッチ式反応釜、一槽式ないし多槽式の連続反応装置、管状連続反応装置、一軸型混練押出機、二軸型混練押出機などの混練反応押出機など、公知のポリアミド製造装置を用いることができる。重合方法としては熔融重合、溶液重合や固相重合などの公知の方法を用い、常圧、減圧、加圧操作を繰り返して重合することができる。これらの重合方法は単独で、あるいは適宜、組合せて用いることができる。

また、（A）ポリアミド 11 及び／又はポリアミド 12 は、J I S K - 6 9 2 0 に準拠して測定した相対粘度が、1.5 ～ 4.0、好ましくは、2.0 ～ 3.5 である。また、（C）ポリアミド 6 は、J I S K - 6 9 2 0 に準拠して測定した相対粘度は、2.0 ～ 5.0、好ましくは、2.5 ～ 4.5 である。（A）ポリアミド 11 及び／又はポリアミド 12、（C）ポリアミド 6 の相対粘度が前記の値より小さい場合、得られる積層構造体の機械的性質が不十分なことがあり、また、前記の値より大きくなると、押出圧力やトルクが高くなりすぎて、積層構造体の製造が困難となることがある。

。

本発明において使用される（Ｂ）ポリアミドは、全ジカルボン酸単位に対して、ナフタレンジカルボン酸単位を５０モル％以上含むジカルボン酸単位と、全ジアミン単位に対して、１，９－ノナンジアミン及び／又は２－メチルー１，８－オクタレンジアミン単位を６０モル％以上含むジアミン単位とからなるポリアミドである（以下ポリアミド９Ｎと略記する場合がある）。

（Ｂ）ポリアミド９Ｎ中の、ナフタレンジカルボン酸単位の含有量は、全ジカルボン酸単位に対して、５０モル％以上であり、好ましくは６０モル％以上、より好ましくは７５モル％以上、さらに好ましくは９０モル％以上である。ナフタレンジカルボン酸単位の含有量が５０モル％未満の場合には、得られる積層構造体のアルコールガソリン透過防止性などの諸物性が低下するため好ましくない。ナフタレンジカルボン酸単位としては、２，６－ナフタレンジカルボン酸、２，７－ナフタレンジカルボン酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸から誘導される単位が挙げられる。中でも、２，６－ナフタレンジカルボン酸から誘導される単位が好ましい。

（Ｂ）ポリアミド９Ｎ中のジカルボン酸単位は、本発明の積層構造体の優れた諸特性を損なわない範囲内であれば、ナフタレンジカルボン酸単位以外の他のジカルボン酸単位を含んでいてもよい。該他のジカルボン酸単位としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、２－メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、２，２－ジメチルグルタル酸、２，２－ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸などの脂肪族ジカルボン酸；１，３－シクロペンタレンジカルボン酸、１，３／１，４－シクロヘキサレンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、１，３／１，４－フェニレ

ンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、4, 4'-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸から誘導される単位を挙げることができ、これらのうち1種又は2種以上を用いることができる。上記単位の中でも、芳香族ジカルボン酸から誘導される単位が好ましい。これら他のジカルボン酸単位の含有量は、40モル%以下であるのが好ましく、25モル%以下であるのがより好ましく、10モル%以下であるのがさらに好ましい。さらに、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸から誘導される単位を熔融成形が可能な範囲内で含有することもできる。

また、(B) ポリアミド9N中の、1, 9-ノナンジアミン及び2-メチル-1, 8-オクタレンジアミン単位の含有量は、全ジアミン単位に対して、60モル%以上であり、好ましくは75モル%以上、より好ましくは90モル%以上である。1, 9-ノナンジアミン及び2-メチル-1, 8-オクタレンジアミンからなる単位の含有量が60モル%未満の場合には、得られる積層構造体の耐熱性、低吸水性、耐衝撃性等の諸特性が劣ったものとなる。

1, 9-ノナンジアミンと2-メチル-1, 8-オクタレンジアミン単位とのモル比は、成形性及び耐衝撃性、共押出成形性のバランスの観点から、30:70~98:2の範囲内が好ましく、40:60~95:5の範囲内がさらに好ましい。

(B) ポリアミド9Nのジアミン単位は、本発明の積層構造体の優れた諸特性を損なわない範囲内であれば、1, 9-ノナンジアミン単位及び/又は2-メチル-1, 8-オクタレンジアミンからなる単位以外の他のジアミン単位を含んでいてもよい。該他のジアミン単位としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 4-

ブタンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、3-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2, 2, 4/2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミンなどの脂肪族ジアミン；1, 3/1, 4-シクロヘキサレンジアミン、1, 3/1, 4-シクロヘキサレンジメチルアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン、5-アミノ-2, 2, 4-トリメチル-1-シクロペンタンメチルアミン、5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサンメチルアミン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、ビス(アミノエチル)ピペラジン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミンなどの脂環式ジアミン；p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどの芳香族ジアミンから誘導される単位を挙げることができ、これらのうち1種又は2種以上を用いることができる。これら、他のジアミン単位の含有量は、40モル%以下であるのが好ましく、25モル%以下であるのがより好ましく、10モル%以下であるのがさらに好ましい。

また、上記(B)ポリアミド9Nは、その分子鎖の末端が末端封止剤により封止されていることが好ましく、末端基の40%以上が封止されていることがより好ましく、末端基の60%以上が封止されていることがさらに好ましく、末端基の70%以上が封止されていることが特に好ましい。

末端封止剤としては、ポリアミド末端のアミノ基又はカルボキシ基と反応性を有する単官能性の化合物であれば特に制限はないが、反応性及び封止末端の安定性などの点から、モノカルボン酸又はモノアミンが好ましく、取扱いの容易さなどの点から、モノカルボン酸がより好ましい。その他、酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル類、モノアルコール類なども使用できる。

末端封止剤として使用されるモノカルボン酸としては、アミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソブチル酸などの脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸などの脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸などの芳香族モノカルボン酸、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらの内、反応性、封止末端の安定性、価格などの点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、安息香酸が特に好ましい。

末端封止剤として使用されるモノアミンとしては、カルボキシ基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミンなどの脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどの脂環式モノアミン；アニリン、トルイジン、ジ

フェニルアミン、ナフチルアミンなどの芳香族モノアミン、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらの内、反応性、沸点、封止末端の安定性及び価格などの点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンが特に好ましい。

(B) ポリアミド 9 N を製造する際に用いられる末端封止剤の使用量は、最終的に得られるポリアミドの相対粘度及び末端基の封止率から決定される。具体的な使用量は、用いる末端封止剤の反応性、沸点、反応装置、反応条件などによって変化するが、通常、ジカルボン酸とジアミンの総モル数に対して 0.3 ～ 1.0 モル% の範囲内で使用される。

本発明において使用される (B) ポリアミド 9 N は、結晶性ポリアミドを製造する方法として知られている公知のポリアミドの重合方法を用いて製造することができる。製造装置としては、バッチ式反応釜、一槽式ないし多槽式の連続反応装置、管状連続反応装置、一軸型混練押出機、二軸型混練押出機などの混練反応押出機など、公知のポリアミド製造装置を用いることができる。重合方法としては熔融重合、溶液重合や固相重合などの公知の方法を用い、常圧、減圧、加圧操作を繰り返して重合することができる。これらの重合方法は単独で、あるいは適宜、組合せて用いることができる。

本発明において使用される (B) ポリアミド 9 N は、J I S K - 6 9 2 0 に準拠して測定した相対粘度が、1.5 ～ 4.0 の範囲内であり、1.8 ～ 3.5 の範囲内のものが好ましく、2.0 ～ 3.0 の範囲内のものがより好ましい。前記の値より小さい場合、得られる積層構造体の機械的性質が不十分なことがあり、また、前記の値より大きくなると、押出圧力やトルクが高くなりすぎて、積層構造体の製造が困難となることがある。

また、(B) ポリアミド 9 N は、単独重合体であってもよいし、他のポリアミド系樹脂又はその他の熱可塑性樹脂との混合物であってもよい。混合物中のポリアミド 9 N の含有率は、60 重量%以上が好ましい。

他のポリアミド系樹脂又はその他の熱可塑性樹脂としては、前記 (A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2、及び (C) ポリアミド 6 の場合と、同様の樹脂が挙げられる。さらに、本発明で用される、(A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2、又は (C) ポリアミド 6 との混合物であっても構わない。

さらに、(B) ポリアミド 9 N には、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、滑剤、無機質充填材、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤、可塑剤、着色剤、潤滑剤、衝撃改良材等を添加してもよい。

本発明に係わる積層構造体は、(A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 からなる (a) 層、(B) 全ジカルボン酸単位に対して、ナフタレンジカルボン酸単位を 50 モル%以上含むジカルボン酸単位と、全ジアミン単位に対して、1, 9-ノナンジアミン及び／又は 2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位を 60 モル%以上含むジアミン単位とからなるポリアミド (ポリアミド 9 N) からなる (b) 層を含む、少なくとも 2 層以上の層から構成される。

好ましい、実施様態としては、(A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 からなる (a) 層は、積層構造体の最外層に配置される。(A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 以外のポリアミド系樹脂からなる層が最外層に配置されると凍結防止剤等により環境応力亀裂が発生することがある。

(B) ポリアミド 9 N からなる (b) 層を含むことは必須であり、好ましい実施様態としては、積層構造体において、前記 (a) 層

に対して内側に配置された構造であることが好ましい。(B) ポリアミド 9 N からなる (b) 層が配置されないと積層構造体のアルコールガソリン透過防止性が悪くなる。

さらに好ましい実施様態としては、(A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 からなる (a) 層、(B) ポリアミド 9 N からなる (b) 層、及び (A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2、又は (C) ポリアミド 6 からなる (c) 層を含む、少なくとも 3 層以上の層から構成される。

また、上記の積層構造体において、(A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2、又は、(C) ポリアミド 6 からなる (c) 層が最内層に配置されると、耐薬品性、耐衝撃性に優れ、経済的に有利な積層構造体を得ることが可能であり、より好ましい。

また、本発明の積層構造体は、燃料配管チューブ等を使用される場合に、配管内を循環する燃料の内部摩擦あるいは管壁との摩擦によって発生した静電気が蓄積して、燃料に引火することを防止するため、導電性フィラーを配合した樹脂組成物からなる層が、最内層に配置されることが好ましい。これにより、燃料等の流体の搬送時に発生する静電気による爆発防止が可能となる。その際、導電性を有さない層が、前記導電層に対して外側に配置されることにより、低温耐衝撃性、導電性を両立することが可能であり、また経済的にも有利である。

本発明でいう導電性フィラーとは、樹脂に導電性能を付与するために添加されるすべての充填材が包含され、粒状、フレーク状及び繊維状フィラーなどが挙げられる。

粒状フィラーとしては、カーボンプラック、グラファイト等が好適に使用できる。フレーク状フィラーとしては、アルミフレーク、ニッケルフレーク、ニッケルコートマイカ等が好適に使用できる。

また、繊維状フィラーとしては、炭素繊維、炭素被覆セラミック繊維、カーボンウィスカー、アルミ繊維や銅繊維や黄銅繊維やステンレス繊維といった金属繊維等が好適に使用できる。これらの中では、カーボンブラックが最も好適である。

本発明で使用するこゝのできるカーボンブラックには、導電性付与に一般的に使用されているカーボンブラックはすべて包含される。好ましいカーボンブラックとしては、アセチレンガスを完全燃焼して得られるアセチレンブラックや、原油を原料にファーネス式不完全燃焼によって製造されるケッチェンブラック、オイルブラック、ナフタリンブラック、サーマルブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、ロールブラック、ディスクブラック等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。アセチレンブラック、ファーネスブラック（ケッチェンブラック）が特に好適に用いられる。

また、カーボンブラックは、その粒子径、表面積、DBP吸油量、灰分などの特性の異なる種々のカーボン粉末が製造されている。本発明で用いるこゝのできるカーボンブラックは、これら特性に特に制限は無いが、良好な鎖状構造を有し、凝集密度の大きいものが好ましい。カーボンブラックの多量配合は耐衝撃性の面で好ましくなく、より少量で優れた電気伝導度を得る意味から、平均粒径は500nm以下、特に5～100nm、更には10～70nmが好ましく、また表面積（BET法）は10m²/g以上、更には300m²/g以上、特に500～1500m²/gが好ましく、更にDBP（ジブチルフタレート）吸油量は50ml/100g以上、特に100ml/100g、更に300ml/100g以上が好ましい。また灰分は0.5重量%以下、特に0.3%重量以下が好ましい。ここでのいうDBP吸油量とは、ASTM-D2414に定められ

た方法で測定した値である。また、カーボンブラックは、揮発分含量が 1.0 重量%未満のものがより好ましい。

これら、導電性フィラーはチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。また熔融混練作業性を向上させるために造粒されたものを用いることも可能である。

導電性フィラーの配合量は、用いる導電性フィラーの種類により異なるため、一概に規定はできないが、導電性と流動性、機械的強度などとのバランスの点から、ポリアミド樹脂成分 100 重量部に対して、一般に 3 ~ 30 重量部が好ましく選択される。

また、かかる導電性フィラーは、十分な帯電防止性能を得る意味で、それを配合したポリアミド樹脂組成物を熔融押出して得られる成形品において、表面固有抵抗値が、 $10^8 \Omega / \text{square}$ 以下、特に $10^6 \Omega / \text{square}$ 以下であることが好ましい。但し上記導電性フィラーの配合は強度、流動性の悪化を招きやすい。そのため目標とする導電レベルが得られれば、上記導電性フィラーの配合量はできるだけ少ない方が望ましい。

本発明の積層構造体では、各層の厚さは特に制限されず、各層を構成する重合体の種類、積層構造体における全体の層数、用途などに応じて調節し得るが、それぞれの層の厚みは、積層構造体のアルコールガソリン透過防止性、低温耐衝撃性、柔軟性等の特性を考慮して決定され、一般には、(a) 層、(b) 層、(c) 層の厚さは、積層構造体全体の厚みに対してそれぞれ 3 ~ 90 % が好ましい。アルコールガソリン透過防止性を考慮して、(b) 層の厚みは積層構造体全体の厚みに対して、より好ましくは 5 ~ 80 %、さらに好ましくは 10 ~ 50 % である。

また、本発明の積層構造体における全体の層数は特に制限されず

、(A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 からなる (a) 層、(B) ポリアミド 9 N からなる (b) 層とを含む、少なくとも 2 種の層を含み、好ましくは、(A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 からなる (a) 層、(B) ポリアミド 9 N からなる (b) 層、及び (A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2、又は (C) ポリアミド 6 からなる (c) 層を含む、少なくとも 3 層以上である限りはいずれでもよい。さらに本発明の積層構造体は、(a) 層、(b) 層、(c) 層の 3 層以外に、更なる機能を付与、あるいは経済的に有利な積層構造体を得るために、他の熱可塑性樹脂からなる層を 1 層又は 2 層以上有していてもよい。

他の熱可塑性樹脂としては、高密度ポリエチレン (H D P E)、低密度ポリエチレン (L D P E)、超高分子量ポリエチレン (U H M W P E)、ポリプロピレン (P P)、エチレン／プロピレン共重合体 (E P R)、エチレン／ブテン共重合体 (E B R)、エチレン／酢酸ビニル共重合体 (E V A)、エチレン／酢酸ビニル共重合体鹼化物 (E V O H)、エチレン／アクリル酸共重合体 (E A A)、エチレン／メタクリル酸共重合体 (E M A A)、エチレン／アクリル酸メチル共重合体 (E M A)、エチレン／メタクリル酸メチル共重合体 (E M M A)、エチレン／アクリル酸エチル (E E A) 等のポリオレフィン系樹脂及び、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、シス－4－シクロヘキセン－1，2－ジカルボン酸、エンドビスクロ [2．2．1]－5－ヘプテン－2，3－ジカルボン酸等のカルボキシル基及びその金属塩 (N a、Z n、K、C a、M g)、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水フマル酸、エンドビスクロ [2．2．1]－5－ヘプテン－2，3－ジカルボン酸無水物等の酸無水物基、アクリル酸グリ

シジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジル等のエポキシ基などの官能基が含有された、上記ポリオレフィン系樹脂、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンイソフタレート（PEI）、PET/PEI共重合体、ポリアリレート（PAR）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、液晶ポリエステル（LCP）等のポリエステル系樹脂、ポリアセタール（POM）、ポリフェニレンオキシド（PPO）等のポリエーテル系樹脂、ポリサルホン（PSF）、ポリエーテルスルホン（PES）等のポリサルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリチオエーテルサルホン（PTES）等のポリチオエーテル系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリアリルエーテルケトン（PEAK）等のポリケトン系樹脂、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル/スチレン共重合体（AS）、メタクリロニトリル/スチレン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体（ABS）、メタクリロニトリル/スチレン/ブタジエン共重合体（MBS）等のポリニトリル系樹脂、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリメタクリル酸エチル（PEMA）等のポリメタクリレート系樹脂、ポリ酢酸ビニル（PVAc）等のポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン（PVC）、ポリ塩化ビニル（PVC）、塩化ビニル/塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン/メチルアクリレート共重合体等のポリ塩化ビニル系樹脂、酢酸セルロース、酪酸セルロース等のセルロース系樹脂、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニル（PVF）、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチ

レン／クロトリフルオロエチレン共重合体（E C T F E）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（T F E／H F P，F E P）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／フッ化ビニリデン共重合体（T F E／H F P／V D F，T H V）、テトラフルオロエチレン／フルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（P F A）等のフッ素系樹脂、ポリカーボネート（P C）等のポリカーボネート系樹脂、熱可塑性ポリイミド（P I）、ポリアミドイミド（P A I）、ポリエーテルイミド等のポリイミド系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、ポリエチレンアジパミド（ポリアミド 2 6）、ポリテトラメチレンアジパミド（ポリアミド 4 6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ポリアミド 6 6）、ポリヘキサメチレンアゼラアミド（ポリアミド 6 9）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ポリアミド 6 1 0）、ポリヘキサメチレンウンデカミド（ポリアミド 6 1 1）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ポリアミド 6 1 2）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ポリアミド 6 T）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ポリアミド 6 I）、ポリノナメチレンドデカミド（ポリアミド 9 1 2）、ポリデカメチレンドデカミド（ポリアミド 1 0 1 2）、ポリドデカメチレンドデカミド（ポリアミド 1 2 1 2）、ポリメタキシリレンアジパミド（ポリアミド M X D 6）、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタラミド（ポリアミド T M H T）、ポリビス（4－アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ポリアミド P A C M 1 2）、ポリビス（3－メチル－4－アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ポリアミドジメチル P A C M 1 2）、ポリノナメチレンテレフタラミド（ポリアミド 9 T）、ポリデカメチレンテレフタラミド（ポリアミド 1 0 T）、ポリウンデカメチレンテレフタラミド（ポリアミド 1 1 T）、ポリドデカメチレンテレフタラミド（ポリアミド 1

2 T)、ポリノナメチレンヘキサヒドロテレフタラミド(ポリアミド9 T(H))、ポリデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド(ポリアミド10 T(H))、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド(ポリアミド11 T(H))、ポリドデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド(ポリアミド12 T(H))やこれらを形成するポリアミド原料モノマーを数種用いた共重合体などのポリアミド系樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー等を挙げることができる。

これらの中でも、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリチオエーテル系樹脂、フッ素系樹脂が好ましく使用され、ポリエステル樹脂、ポリアミド系樹脂、フッ素系樹脂がより好ましく使用される。

また、熱可塑性樹脂以外の任意の基材、例えば、紙、金属系材料、無延伸、一軸又は二軸延伸プラスチックフィルム又はシート、織布、不織布、金属綿、木材等を積層することも可能である。金属系材料としては、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、金、銀、チタン、モリブデン、マグネシウム、マンガン、鉛、錫、クロム、ベリリウム、タングステン、コバルトなどの金属や金属化合物及びこれら2種類以上からなるステンレス鋼などの合金鋼、アルミニウム合金、黄銅、青銅などの銅合金、ニッケル合金等の合金類などが挙げられる。

本発明の積層構造体の層数は2層以上であるが、積層構造体製造装置の機構から判断して7層以下、好ましくは2層～6層、より好ましくは3層～5層である。図1では3層積層体を示しているが、2層積層体では(c)層が存在せず、3層以上の積層体では(a)層および(b)層以外は上述の如く任意の層であることができる。

本発明の積層構造体は、通常使用される熱可塑性樹脂の成形機、

例えば、押出成形機、ブロー成形機、圧縮成形機、射出成形機等を用いて、フィルム状、シート状、チューブ状、ホース状その他各種形状に製造可能であり、共押出成形法（Ｔーダイ押出、インフレーション押出、ブロー成形、異型押出、押出コーティング等）、積層射出成形法をはじめとする任意の熔融成形法が採用される。

本発明の積層構造体からなる積層成形品は、自動車部品、工業材料、産業資材、電気電子部品、機械部品、事務機器用部品、家庭用品、容器、シート、フィルム、繊維、その他の任意の用途及び形状の各種成形品として利用される。より具体的には、自動車燃料配管用チューブ又はホース、自動車ラジエーターホース、ブレーキホース、エアコンホース、電線被覆材、光ファイバー被覆材等のチューブ、ホース類、農業用フィルム、ライニング、建築用内装材（壁紙等）、ラミネート鋼板等のフィルム、シート類、自動車ラジエータータンク、薬液ボトル、薬液タンク、バック、薬液容器、ガソリンタンク等のタンク類等が挙げられる。中でも、自動車燃料配管用チューブ又はホースとして有用である。

以下、自動車燃料配管用チューブ又はホースについて詳細に説明する。

自動車燃料配管用チューブ又はホースの製造法としては、層の数もしくは材料の数に対応する押出機を用いて、熔融押し出し、ダイ内あるいは外において同時に積層する方法（共押出法）、あるいは、一旦、単層チューブ又はホースあるいは、上記の方法により製造された積層チューブ又はホースを予め製造しておき、外側に順次、必要に応じては接着剤を使用し、樹脂を一体化せしめ積層する方法（コーティング法）を挙げることができる。

また、得られる自動車燃料配管用チューブ又はホースが複雑な形状である場合や、成形後に加熱曲げ加工を施して成形品とする場合

には、成形品の残留歪みを除去するために、上記の自動車燃料配管用チューブ又はホースを形成した後、前記チューブ又はホースを構成する樹脂の融点のうち最も低い融点未満の温度で、0.01～10時間熱処理して目的の成形品を得る事も可能である。

自動車燃料配管用チューブ又はホースにおいては、波形領域を有するものであってもよい。波形領域とは、波形形状、蛇腹形状、アコーディオン形状、又はコルゲート形状等に形成した領域である。波形領域は、自動車燃料配管用チューブ又はホース全長にわたり有するものだけではなく、途中の適宜の領域に部分的に有するものであってもよい。波形領域は、まず直管状のチューブを成形した後に、引き続いてモールド成形し、所定の波形形状等とすることにより容易に形成することができる。かかる波形領域を有することにより、衝撃吸収性を有し、取り付け性が容易となる。さらに、例えば、コネクター等の必要な部品を付加したり、曲げ加工によりL字、U字の形状等にする事が可能である。

このように成形した自動車燃料配管用チューブ又はホースの外周の全部又は一部には、石ハネ、他部品との摩耗、耐炎性を考慮して、エピクロルヒドリンゴム（ECO）、アクリロニトリル／ブタジエンゴム（NBR）、NBRとポリ塩化ビニルの混合物、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、アクリルゴム（ACM）、クロロプレンゴム（CR）、エチレン／プロピレンゴム（EPR）、エチレン／プロピレン／ジエンゴム（EPDM）、NBRとEPDMの混合物ゴム、塩化ビニル系、オレフィン系、エステル系、アミド系等の熱可塑性エラストマー等から構成するソリッド又はスポンジ状の保護部材（プロテクター）を配設することができる。保護部材は既知の手法によりスポンジ状の多孔体としてもよい。多孔体とすることにより、軽量で断熱性に優れた保護部を

形成できる。また、材料コストも低減できる。あるいは、ガラス繊維などを添加してその強度を改善してもよい。保護部材の形状は特に限定されないが、通常は、筒状部材又は自動車燃料配管用チューブ又はホースを受け入れる凹部を有するブロック状部材である。筒状部材の場合は、予め作製した筒状部材に自動車燃料配管用チューブ又はホースを後で挿入したり、あるいは自動車燃料配管用チューブ又はホースの上に筒状部材を被覆押出しして両者を密着して作ることができる。両者を接着させるには、保護部材内面あるいは前記凹面に必要に応じ接着剤を塗布し、これに自動車燃料配管用チューブ又はホースを挿入又は嵌着し、両者を密着することにより、自動車燃料配管用チューブ又はホースと保護部材の一体化された構造体を形成する。また、金属等で補強する事が可能である。

自動車燃料配管用チューブ又はホースの外径は、燃料（例えばガソリン）等の流量を考慮し、肉厚は燃料の透過性が増大せず、また、通常のチューブ又はホースの破壊圧力を維持できる厚さで、かつ、チューブ又はホースの組み付け作業容易性及び使用時の耐振動性が良好な程度の柔軟性を維持することができる厚さに設計されるが、限定されるものではない。好ましくは、外径は4～30mm、内径3～25mm、肉厚は0.1～5mmである。

実施例

以下に実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例における分析及び物性の測定は次のように行った。

〔相対粘度〕

J I S K - 6 9 2 0 に準じて、96%の硫酸中、ポリアミド濃

度 1 %、温度 25℃の条件下で測定した。

[物性評価]

(低温耐衝撃性)

SAE J 2260 に記載の方法で評価した。

(アルコールガソリン透過防止性)

200 mm にカットしたチューブの片端を密栓し、内部に Fuel C (イソオクタン/トルエン = 50/50 体積比) とエタノールを 90/10 体積比に混合したアルコール/ガソリンを入れ、残りの端部も密栓した。その後、全体の重量を測定し、次いで試験チューブを 60℃のオーブンに入れ、一日毎に重量変化を測定した。一日あたりの重量変化を、チューブ 1 m あたりの内層表面積で除して燃料透過係数 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$) を算出する。

(層間接着性)

200 mm にカットしたチューブをさらに縦方向に半分にカットし、テストピースを作成する。テンシロン万能試験機を用い、50 mm/min の引張速度にて 180° 剥離試験を実施した。S-S カーブの極大点から剥離強度を読み取り、層間接着性を評価した。

[実施例及び比較例で用いた材料]

(A) ポリアミド 12

(A-1) ポリアミド 12 樹脂組成物の製造

UBESTA 3030U (宇部興産 (株) 製、相対粘度 2.27) に衝撃改良材として、JSR T7712SP (JSR (株) 製) をあらかじめ混合し、二軸熔融混練機 ((株) 日本製鋼所製、型式: TEX 44) に供給する一方、該二軸熔融混練機のシリンダーの途中から、可塑剤として、ベンゼンスルホン酸ブチルアミドを定量ポンプにより注入し、シリンダー温度 180~260℃で熔融混練し、熔融樹脂をストランド状に押出した後、これを水槽に導入し

、冷却、カット、真空乾燥して、ポリアミド 1 2 樹脂 8 5 重量%、衝撃改良材 1 0 重量%、可塑剤 5 重量%よりなるポリアミド 1 2 樹脂組成物のペレットを得た（以下このポリアミド樹脂組成物を（A-1）という）。

（A-2）ポリアミド 1 2 樹脂組成物の製造

上記（A-1）の製造法において、可塑剤を使用しない以外は同様にして、ポリアミド 1 2 樹脂 9 0 重量%、衝撃改良材 1 0 重量%よりなるポリアミド 1 2 樹脂組成物のペレットを得た（以下このポリアミド樹脂組成物を（A-2）という）。

（A-3）ポリアミド 1 2 樹脂組成物の製造

上記（A-1）の製造法において、UBESTA 3030UをUBESTA 3020U（宇部興産（株）製、相対粘度 1.86）に変更し、導電性フィラーとしてケッチェンブラック EC600JD（アクゾノーベル（株）製）を用い、可塑剤を使用しない以外は同様にして、ポリアミド 1 2 樹脂 7 0 重量%、衝撃改良材 2 2 重量%、導電性フィラー 8 %重量よりなるポリアミド 1 2 樹脂組成物のペレットを得た（以下このポリアミド樹脂組成物を（A-3）という）。

（B）ポリアミド 9 N

（B-1）ポリアミド 9 N の製造

2, 6-ナフタレンジカルボン酸 4 2 8 4 8 g（198.2モル）、1, 9-ノナンジアミン 2 6 9 0 9 g（170モル）、2-メチル-1, 8-オクタンジアミン 4 7 4 8.7 g（30モル）、安息香酸 4 3 9.6 g（3.6モル）、次亜リン酸ナトリウム一水和物 6 0 g（原料に対して 0.1 重量%）及び蒸留水 4 0 Lをオートクレープに入れ、窒素置換した。

1 0 0 °Cで 3 0 分間攪拌し、2 時間かけて内部温度を 2 1 0 °Cに

昇温した。この時、オートクレーブは2.2 MPaまで昇圧した。そのまま1時間反応を続けた後230℃に昇温し、その後2時間、230℃に温度を保ち、水蒸気を徐々に抜いて圧力を2.2 MPaに保ちながら反応させた。次に、30分かけて圧力を1.0 MPaまで下げ、更に1時間反応させて、プレポリマーを得た。これを、100℃、減圧下で12時間乾燥し、2 mm以下の大きさまで粉碎した。これを230℃、0.013 kPa下にて、10時間固相重合し、融点が303℃、相対粘度が2.32のポリアミド9Nを得た（以下このポリアミドを（B-1）という）。

（B-2）ポリアミド9Nの製造

（B-1）ポリアミド9Nの製造において、1,9-ノナンジアミン26909 g（170モル）を15829（100モル）に、2-メチル-1,8-オクタンジアミン4748.7 g（30モル）を15829 g（100モル）に変えた以外は、（B-1）ポリアミド9Nの製造法と同様の方法で、融点が275℃、相対粘度が2.40のポリアミド9Nを得た（以下このポリアミドを（B-2）という）。

（C）ポリアミド6

（C-1）ポリアミド6樹脂組成物の製造

UBE Nylon 1024B（宇部興産（株）製、相対粘度3.50）に衝撃改良材として、JSR T7712SP（JSR（株）製）をあらかじめ混合し、二軸溶融混練機（（株）日本製鋼所製、型式：TEX44）に供給する一方、該二軸溶融混練機のシリンダーの途中から、可塑剤として、ベンゼンスルホン酸ブチルアミドを定量ポンプにより注入し、シリンダー温度230～270℃で溶融混練し、溶融樹脂をストランド状に押出した後、これを水槽に導入し、冷却、カット、真空乾燥して、ポリアミド6樹脂 80重

量%、衝撃改良材 15 重量%、可塑剤 5 重量%よりなるポリアミド 6 樹脂組成物のペレットを得た（以下このポリアミド樹脂組成物を（C-1）という）。

（C-2）ポリアミド 6 樹脂組成物の製造

上記（C-1）の製造法において、可塑剤を使用しない以外は同様にして、ポリアミド 6 樹脂 80 重量%、衝撃改良材 20 重量%よりなるポリアミド 6 樹脂組成物のペレットを得た（以下このポリアミド樹脂組成物を（C-2）という）。

（C-3）ポリアミド 6 樹脂組成物の製造

上記（C-1）の製造法において、UBE Nylon 1024 B を UBE Nylon 1015 B（宇部興産（株）製、相対粘度 2.64）に変更し、導電性フィラーとしてケッチェンブラック EC600JD（アクゾノーベル（株）製）を使用する以外は同様にして、ポリアミド 6 樹脂 58 重量%、衝撃改良材 30 重量%、可塑剤 5 重量%、導電性フィラー 7% 重量よりなるポリアミド 6 樹脂組成物のペレットを得た（以下このポリアミド樹脂組成物を（C-3）という）。

（D）接着性樹脂

（D-1）変性ポリオレフィン樹脂 宇部興産（株）製 UBond F1100

（E）ポリアミド MXD6（ポリメタキシリレンアジパミド）

（E-1）三菱ガス化学（株）製 MGC Reny MX6011
（相対粘度 2.38、融点 243℃）

（F）ETFE（エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体）

（F-1）PA12・ETFE 接着剤 ダイキン工業（株）製 EALR43

（F-2）ETFE ダイキン工業（株）製 EP-610

実施例 1

上記に示す (A) ポリアミド 12 樹脂組成物 (A-1)、(B) ポリアミド 9N (B-1)、(C) ポリアミド 6 樹脂組成物 (C-1) とを使用して、P l a b o r (プラスチック工学研究所 (株)) 製 3 層チューブ成形機にて、(A) を押出温度 250℃、(B) を押出温度 330℃、(C) を押出温度 260℃にて別々に熔融させ、吐出された熔融樹脂をアダプターによって合流させ、積層管状体に成形した。引き続き、寸法制御するサイジングダイにより冷却し、引き取りを行い、(A) ポリアミド 12 樹脂組成物からなる (a) 層 (最外層)、(B) ポリアミド 9N からなる (b) 層 (中間層)、(C) ポリアミド 6 樹脂組成物からなる (c) 層 (最内層) としたときの、層構成が (a) / (b) / (c) = 0.45 / 0.15 / 0.40 mm で内径 6 mm、外径 8 mm の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

実施例 2

実施例 1 において、(B) ポリアミド 9N (B-1) を (B-2) に変え、(B) を押出温度 300℃にて熔融させた以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

実施例 3

実施例 2 において、(C) ポリアミド 6 樹脂組成物 (C-1) を (C-2) に変えた以外は、実施例 2 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

実施例 4

実施例 2 において、(A) ポリアミド 12 樹脂組成物 (A-1) を (A-2) に変えた以外は、実施例 2 と同様の方法にて、表 1 に

示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

実施例 5

実施例 2 において、(C) ポリアミド 6 樹脂組成物 (C-1) を (C-3) に変えた以外は、実施例 2 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。また、当該積層チューブの導電性を SAE J-2260 に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega / \text{square}$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

実施例 6

実施例 2 において、(C) ポリアミド 6 樹脂組成物 (C-1) を (A) ポリアミド 12 樹脂組成物 (A-1) に変えた以外は、実施例 2 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

実施例 7

実施例 2 において、(C) ポリアミド 6 樹脂組成物 (C-1) を (A) ポリアミド 12 樹脂組成物 (A-3) に変えた以外は、実施例 2 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。また、当該積層チューブの導電性を SAE J-2260 に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega / \text{square}$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

実施例 8

上記に示す (A) ポリアミド 12 樹脂組成物 (A-1)、(B) ポリアミド 9N (B-2)、(C) ポリアミド 6 (C-1)、(C) ポリアミド 6 樹脂組成物 (C-3) とを使用して、Plabor (プラスチック工学研究所 (株)) 製 4 層チューブ成形機にて、(

A) を押出温度 250℃、(B) を押出温度 300℃、(C) を押出温度 270℃にて別々に溶融させ、吐出された溶融樹脂をアダプターによって合流させ、積層管状体に成形した。引き続き、寸法制御するサイジングダイにより冷却し、引き取りを行い、(A) ポリアミド12樹脂組成物からなる(a)層(最外層)、(B) ポリアミド9Nからなる(b)層(中間層)、(C) ポリアミド6樹脂組成物(C-1)からなる(c)層(内層)、(C) ポリアミド6樹脂組成物(C-3)からなる(c')層(最内層)としたときの、層構成が(a) / (b) / (c) / (c') = 0.45 / 0.15 / 0.30 / 0.10 mmで内径6 mm、外径8 mmの積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。また、当該積層チューブの導電性をSAE J-2260に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega / \text{square}$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

実施例 9

実施例8において、(C) ポリアミド6樹脂組成物(C-1)を(A) ポリアミド12樹脂組成物(A-1)、(C) ポリアミド6樹脂組成物(C-3)を(A) ポリアミド12樹脂組成物(A-3)に変えた以外は、実施例8と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。また、当該積層チューブの導電性をSAE J-2260に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega / \text{square}$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

実施例 10

上記に示す(A) ポリアミド12樹脂組成物(A-1)、(B) ポリアミド9N(B-2)とを使用して、Plabor(プラスチック工学研究所(株))製2層チューブ成形機にて、(A) を押出

温度 250℃、(B) を押出温度 300℃にて別々に熔融させ、吐出された熔融樹脂をアダプターによって合流させ、積層管状体に成形した。引き続き、寸法制御するサイジングダイにより冷却し、引き取りを行い、(A) ポリアミド 12 樹脂組成物からなる (a) 層 (最外層)、(B) ポリアミド 9N からなる (b) 層 (最内層) としたときの、層構成が (a) / (b) = 0.85 / 0.15 mm で内径 6 mm、外径 8 mm の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

比較例 1

実施例 1 において、(B) ポリアミド 9N (B-1) を (D) 接着性樹脂 (D-1) に変え、(D) を押出温度 190℃にて別々に熔融させた以外は、実施例 1 と同様の方法にて、(A) ポリアミド 12 樹脂組成物からなる (a) 層、(C) ポリアミド 6 樹脂組成物からなる (c) 層、(D) 接着性樹脂からなる (d) 層としたときの、層構成が (a) / (d) / (c) = 0.60 / 0.10 / 0.30 mm で内径 6 mm、外径 8 mm の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

比較例 2

実施例 1 において、(A) ポリアミド 12 樹脂組成物 (A-1) を (C) ポリアミド 6 樹脂組成物 (C-1) に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

比較例 3

比較例 2 において、(B) ポリアミド 9N (B-1) を (E) ポリアミド MXD 6 (E-1) に変え、(E) を押出温度 280℃にて別々に熔融させた以外は、比較例 2 と同様の方法にて、(C) ポリアミド 6 樹脂組成物からなる (c) 層、(E) ポリアミド MXD

6 からなる (e) 層としたときの、層構成が (c) / (e) / (c) = 0.45 / 0.15 / 0.40 mm で内径 6 mm、外径 8 mm の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

比較例 4

比較例 3 において、最外層に配置された (C) ポリアミド 6 樹脂組成物 (C-1) を (A) ポリアミド 12 樹脂組成物 (A-1) に変えた以外は、比較例 3 と同様の方法にて、表 1 に示す積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

比較例 5

実施例 1 において、(B) ポリアミド 9N (B-1) を (F) PA12 E T F E 接着剤 (F-1) に変え、(C) ポリアミド 6 樹脂組成物 (C-1) を (F) E T F E (F-2) に代え、(F-1) を押出温度 250℃、(F-2) を押出温度 295℃にて別々に熔融させた以外は、実施例 1 と同様の方法にて、(A) ポリアミド 12 樹脂組成物からなる (a) 層 (最外層)、(F) E T F E (F-1) からなる (f) 層 (内層)、(F) E T F E (F-2) からなる (f') 層 (最内層) としたとき、層構成が (a) / (f) / (f') = 0.75 / 0.10 / 0.15 mm で内径 6 mm、外径 8 mm の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

表 1

	最外層		中間層		内層		最内層		低温耐衝撃性 (破断本数/ 試験本数)	燃料透過係数 (g/m ² ・day)	剥離強度 (N/cm)
	種類	厚み [mm]	種類	厚み [mm]	種類	厚み [mm]	種類	厚み [mm]			
実施例 1	A-1	0.45	B-1	0.15	-	-	C-1	0.40	0/10	4.5	37
実施例 2	A-1	0.45	B-2	0.15	-	-	C-1	0.40	0/10	6	39
実施例 3	A-1	0.45	B-2	0.15	-	-	C-2	0.40	0/10	6	40
実施例 4	A-2	0.45	B-2	0.15	-	-	C-1	0.40	0/10	6	42
実施例 5	A-1	0.60	B-2	0.15	-	-	C-3	0.25	0/10	6.5	41
実施例 6	A-1	0.45	B-2	0.15	-	-	A-1	0.40	0/10	6.5	35
実施例 7	A-1	0.45	B-2	0.15	-	-	A-3	0.40	0/10	7	37
実施例 8	A-1	0.45	B-2	0.15	C-1	0.30	C-3	0.10	0/10	6	42
実施例 9	A-1	0.45	B-2	0.15	A-1	0.30	A-3	0.10	0/10	6.5	38
実施例 10	A-1	0.85	-	-	-	-	B-2	0.15	0/10	6	38
比較例 1	A-1	0.60	D-1	0.10	-	-	C-1	0.30	0/10	118	45
比較例 2	C-1	0.45	B-1	0.15	-	-	C-1	0.40	4/10	4	40
比較例 3	C-1	0.45	E-1	0.15	-	-	C-1	0.40	8/10	34	剥離不可
比較例 4	A-1	0.45	E-1	0.15	-	-	C-1	0.40	5/10	41	3
比較例 5	A-1	0.75	F-1	0.10	-	-	F-2	0.15	0/10	14	15

産業上の利用可能性

本発明の積層構造体は、耐熱性、耐薬品性、低温耐衝撃性、アルコールガソリン透過防止性、層間接着性に優れている。したがって、本発明の積層構造体は、フィルム、ホース、チューブ、ボトル、タンクとして、自動車部品、工業材料、産業資材、電気電子部品、機械部品、事務機器用部品、家庭用品、容器用途に有効であり、特に、自動車燃料配管用チューブ又はホースとして有用である。

請 求 の 範 囲

1. (A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 からなる (a) 層、及び (B) 全ジカルボン酸単位に対して、ナフタレンジカルボン酸単位を 50 モル%以上含むジカルボン酸単位と、全ジアミン単位に対して、1, 9-ノナンジアミン及び／又は 2-メチルー 1, 8-オクタレンジアミン単位を 60 モル%以上含むジアミン単位とからなるポリアミド (ポリアミド 9 N) からなる (b) 層を有する、少なくとも 2 層以上から構成されることを特徴とする積層構造体。

2. 前記積層構造体において、(a) 層が最外層に配置され、(b) 層が (a) 層に対して内側に配置された (a) / (b) の層構成を有する、少なくとも 2 層以上から構成される、請求項 1 に記載の積層構造体。

3. 最内層が導電性を有する、請求項 1 又は 2 に記載の積層構造体。

4. 前記各層が共押出成形されてなる、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の積層構造体。

5. (A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 からなる (a) 層、(B) 全ジカルボン酸単位に対して、ナフタレンジカルボン酸単位を 50 モル%以上含むジカルボン酸単位と、全ジアミン単位に対して、1, 9-ノナンジアミン及び／又は 2-メチルー 1, 8-オクタレンジアミン単位を 60 モル%以上含むジアミン単位とからなるポリアミド (ポリアミド 9 N) からなる (b) 層、及び (A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2、又は (C) ポリアミド 6 からなる (c) 層を有する、少なくとも 3 層以上から構成されることを特徴とする積層構造体。

6. 前記 (A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2、又は (C) ポリアミド 6 からなる (c) 層が、最内層に配置される、請求項 5 記載の積層構造体。

7. 最内層が導電性を有する、請求項 5 又は 6 に記載の積層構造体。

8. 前記各層が共押出成形されてなる、請求項 5 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の積層構造体。

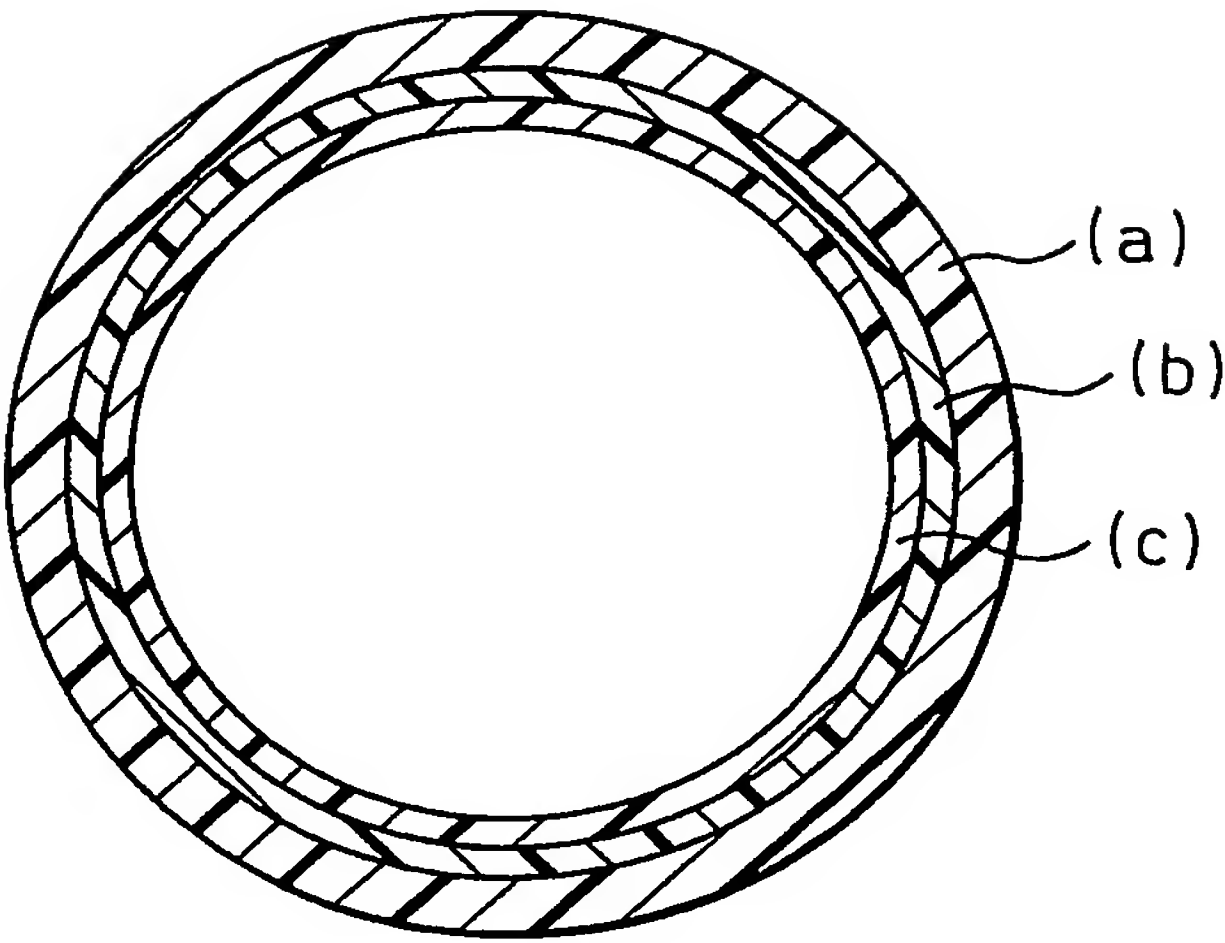
9. 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の積層構造体から構成されてなることを特徴とする、フィルム、ホース、チューブ、ボトル、タンクからなる群から選ばれる積層成形品。

10. 自動車燃料配管用チューブ又はホースである、請求項 9 記載の積層成形品。

11. 請求項 5 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の積層構造体から構成されてなることを特徴とする、フィルム、ホース、チューブ、ボトル、タンクからなる群から選ばれる積層成形品。

12. 自動車燃料配管用チューブ又はホースである、請求項 11 記載の積層成形品。

Fig.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B32B27/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B32B27/34, C08G69/26, C08J7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-311482 A (Ube Industries, Ltd.), 09 November, 2001 (09.11.01), Claims 1 to 6; Par. Nos. [0047] to [0048]; Fig. 1 & US 6491994 B1 & EP 1044806 A2	1-12
A	JP 9-12715 A (Kuraray Co., Ltd.), 14 January, 1997 (14.01.97), Claim 1 (Family: none)	1-12
A	JP 50-67393 A (Teijin Ltd.), 06 June, 1975 (06.06.75), Claims & DE 2449664 A1	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 March, 2005 (28.03.05)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. B32B27/34		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. B32B27/34 C08G69/26 C08J7/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-311482 A (宇部興産株式会社) 2001.11.09, 請求項1-6, 段落【0047】-【0048】, 第1図 & US 6491994 B1 & EP 1044806 A2	1-12
A	JP 9-12715 A (株式会社クラレ) 1997.01.14, 請求項1 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 50-67393 A (帝人株式会社) 1975.06.06, 特許請求の範囲 & DE 2449664 A1	1-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 28.03.2005	国際調査報告の発送日 12.4.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤健史 電話番号 03-3581-1101 内線 3472	4S 3549